

Requested Patent: FR2613718A1

Title:

MONOFUNCTIONALIZED CYCLIC TETRAMINES, PROCESS FOR THEIR PREPARATION, THEIR POLYMERS AND USE OF THESE POLYMERS. ;

Abstracted Patent: EP0287436 ;

Publication Date: 1988-10-19 ;

Inventor(s): HANDEL HENRI;; CHAUMEIL HELENE ;

Applicant(s): CENTRE NAT RECH SCIENT (FR) ;

Application Number: EP19880400839 19880407 ;

Priority Number(s): FR19870005117 19870410 ;

IPC Classification: C07D257/02; C08F12/32; B01J45/00 ;

Equivalents: ;

ABSTRACT:

Monofunctionalised cyclic tetramines of following formula I: in which: $n = m = p = q = 2$ or $n = m = 2$; $p = q = 3$ or $n = 2$; $m = p = q = 3$ or $m = 2$; $n = p = q = 3$ or $n = m = p = q = 3$ or $n = m = 3$; $p = q = 4$, R denotes a saturated or unsaturated, especially a polymerisable organic radical, the cyclic tetramines obtained, their polymers and the use of these polymers as ion exchange resin.

18 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

11 N° de publication :

2 613 718

à utiliser que pour les
commandes de reproduction

21 N° d'enregistrement national :

87 05117

51 Int Cl⁸ : C 07 D 257/02; C 08 F 112/14, 212/14; C 08 J
3/24; B 01 J 39/20, 45/00; B 01 D 15/04; G 01 N
30/96 / (C 08 F 212/14, 212:36).

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 10 avril 1987.

30 Priorité :

43 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOP « Brevets » n° 41 du 14 octobre 1988.

60 Références à d'autres documents nationaux appa-
rues :

71 Demandeur(s) : CENTRE NATIONAL DE LA RE-
CHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) — FR.

72 Inventeur(s) : Henri Handel; Hélène Chaumeil.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : Cabinet Rogimbeau, Martin, Schrimpf,
Warcoï et Ahner.

54 Tétramines cycliques monofonctionnalisées, leur procédé de préparation, leurs polymères et utilisation de ces polymères.

57 L'invention concerne un procédé de préparation de tétra-
mines cycliques monofonctionnalisées de formule 1 suivante :



dans laquelle :

$n = m = p = q = 2$ ou

$n = m = 2; p = q = 3$ ou

$n = 2; m = p = q = 3$ ou

$m = 2; n = p = q = 3$ ou

$n = m = p = q = 3$ ou

$n = m = 3; p = q = 4,$

R représente un radical organique saturé ou non, notamment
polymérisable, les tétramines cycliques obtenues, leurs poly-
mères et l'utilisation de ces polymères comme résine échan-
geuse d'ions

FR 2 613 718 - A1

D

La présente invention concerne un procédé pour la
préparation de tétramines cycliques ou tétraazacycloalcanes nonfonction-
nelles, les produits obtenus, éventuellement polymérisés, et l'utilisa-
tion de ces produits polymérisés comme résines échangeuses
5 d'ions.

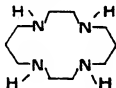
La chimie des coordinats macrocycliques et macropoly-
cycliques connaît depuis plusieurs années un développement
considérable comme en témoigne l'abondance des articles con-
sacrés à ce sujet (1). Les complexants les plus courants de
10 cette famille sont des hydrocarbures cycliques oxygénés,
azotés ou mixtes (oxygénés et azotés). L'importance de
cette classe de composés réside principalement dans l'ap-
titude que possède ce type de ligand à former sélective-
ment des complexes stables avec bon nombre de cations métal-
15 liques.

Alors que les complexants oxygénés (par exemple les
éthers-couronnes) ou mixtes (par exemple les cryptands),
s'associent essentiellement aux ions alcalins et alcalino-
terreux, les tétramines cycliques se distinguent par le fait
20 qu'elles sont capables de former des complexes extrêmement
stables avec de nombreux cations de métaux de transition et
de métaux lourds. Par contre, les alcalins et alcalino-
terreux ne sont que faiblement complexés par ces tétramines
cycliques. Cette complexation sélective des cations de mé-
25 taux de transition et de métaux lourds peut être mise à pro-
fit dans des applications potentielles très nombreuses. On
peut en particulier envisager d'utiliser les tétramines
cycliques à titre de résines échangeuses d'ions utiles notam-
ment à l'extraction, la séparation ou le dosage des cations
30 sélectionnés lors de la formation du complexe.

Cependant, pour mettre à profit les qualités d'un li-
gand macrocyclique dans l'une de ces diverses applications,
il est nécessaire de modifier la structure de base du ligand,
soit en lui adjoignant un groupement lipophile, soit en le

fixant sur un polymère. Malheureusement, l'introduction sur un cycle d'un groupement fonctionnel quelconque rend presque toujours nécessaire la reprise complète de la synthèse du ligand macrocyclique.

5 La présente invention concerne plus particulièrement parmi les ligands macrocycliques, les tétramines dont le représentant le plus connu est le tétraaza-1,4,8,11 cyclotétradécane ou cyclam, de formule :

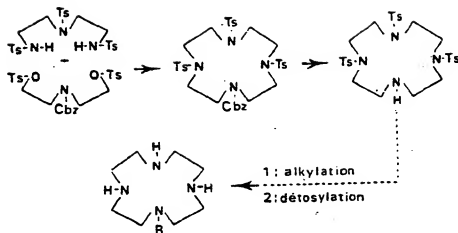


10 En ce qui concerne ces tétramines cycliques, une manière simple d'aborder le problème serait de fixer un groupement fonctionnel sur un des atomes d'azote du macrocycle par substitution nucléophile. En fait, une méthode générale de fonctionnalisation directe d'un seul des quatre atomes d'azote d'une tétramine
15 cyclique n'a, jusqu'ici, jamais été décrite (2). La réactivité de ces molécules et les difficultés de séparation sont en effet telles que les auteurs préfèrent dans ce cas effectuer une nouvelle synthèse.

20 Au surplus, les rendements d'une telle synthèse sont très faibles. On arrive seulement à obtenir 10 à 20 % du produit voulu.

Ainsi, par exemple, pour réaliser la monoalkylation (3) d'une tétramine cyclique, on a dû procéder à diverses étapes réactionnelles schématisées de la manière suivante :

- 3 -



Dans ce schéma, Ts représente le groupe tosyle, Cbz représente le carbobenzyloxy et R représente le groupe alkyle avec lequel on désire fonctionnaliser le cycle.

La libération des N-tosyles constitue la dernière étape de cette synthèse. Une des méthodes les plus répandues consiste à faire réagir le dérivé tosylé dans H_2SO_4 concentré à 100° , pendant 24 à 48 heures. Ces conditions très vigoureuses limitent évidemment l'éventail des groupements R qu'il est possible d'introduire.

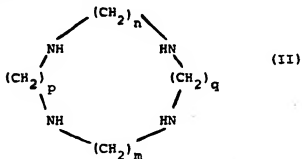
La présente invention permet de fonctionnaliser sur un atome d'azote les tétramines cycliques tout en évitant les inconvénients de la technique antérieure, tels que notamment la nécessité d'une nouvelle synthèse.

Le procédé selon la présente invention présente un intérêt industriel considérable :

les produits de départ sont des produits industriels et l'étape de fonctionnalisation, unique, est transposable à une plus grande échelle.

- 4 -

Le procédé selon l'invention comporte les étapes consistant à faire réagir un tétraazacycloalcane de formule II



dans laquelle :

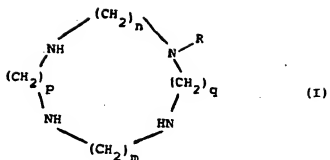
- . $n = m = p = q = 2$ ou
- . $n = m = 2 ; p = q = 3$ ou
- . $n = 2 ; m = p = q = 3$ ou
- . $m = 2 ; n = p = q = 3$ ou
- . $n = m = p = q = 3$ ou
- . $n = m = 3 ; p = q = 4$

en quantité éventuellement excédentaire, avec un halogénure organique de formule :



dans laquelle : X représente un atome d'halogène, et R un radical organique saturé ou non, notamment polymérisable, ladite réaction étant conduite dans un solvant polaire, à une température supérieure à environ 100°C, et en ce que, après refroidissement, on filtre le milieu réactionnel puis l'on procède à un lavage à l'aide d'une solution faiblement alcaline et à une extraction par un solvant organique.

On obtient ainsi une tétramine cyclique monofonctionnalisée de formule I suivante :



dans laquelle n , m , p , q et R ont les significations données ci-dessus.

La tétramine cyclique la plus courante, disponible facilement dans le commerce, et que l'on utilisera donc de préférence dans le procédé de la présente invention, est le cyclam ou tétraaza-1,4,8,11 cyclotétradécane répondant à la formule I ci-dessus dans laquelle $n = m = 2$ et $p = q = 3$.

Le solvant polaire utile au procédé selon la présente invention peut être le DMSO ou l'acétonitrile, mais de préférence selon la présente invention on utilisera le N,N-diméthylformamide ou DMF et ce, notamment dans le cas où la tétramine cyclique utilisée est le cyclam.

En effet, le cyclam possède la particularité d'être très faiblement soluble à température ordinaire dans le DMF et de présenter une solubilité importante au-dessus de 100°C. Par ailleurs, le DMF, solvant polaire constitue, un milieu très favorable pour les réactions de substitution nucléophile.

L'utilisation du DMF dans cette réaction, autorise la présence d'un excès de cyclam, ce qui favorise naturellement la monoalkylation, sans compliquer la séparation du produit brut. En effet, la tétramine en excès précipite à froid et peut donc être éliminée facilement par simple filtration pour être éventuellement recyclée. Les produits de réaction restent par contre en solution.

Le lavage avec une solution légèrement alcaline permet de se débarrasser de la tétramine non fonctionnalisées encore présente ainsi que des ions H^+ et halogénures.

5 Préalablement à ce lavage, on peut, éventuellement distiller le solvant polaire et ce, sous pression réduite et le résidu sera alors soumis au lavage précédemment cité.

Après ce lavage, on procède à une extraction par un solvant organique.

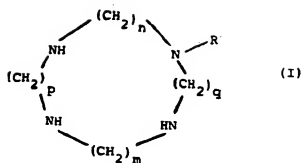
10 Ce solvant organique utilisé dans le procédé selon l'invention peut être quelconque. On utilisera de préférence le dichlorométhane ou le chloroforme.

Le produit brut ainsi extrait est, de préférence selon l'invention, soumis à une opération ultérieure de purification.

15 Pour ce faire, on le dissout dans un solvant organique tel que l'éthanol puis on ajoute un acide tel que l'acide sulfurique, jusqu'à précipitation complète. Après filtration, le précipité est repris par de la soude aqueuse et le produit organique purifié est extrait à l'aide d'un solvant approprié tel que le chlorure de méthylène.

20 Ce procédé permet d'obtenir des rendements supérieurs à 50 % en produits de monoalkylation d'excellente pureté. Si nécessaire, une seconde précipitation par l'acide dans l'éthanol peut être pratiquée.

25 La présente invention concerne aussi les tétramines cycliques qui ont été fonctionnalisées par le procédé mentionné ci-dessus, à savoir les composés de formule I :

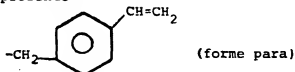


dans laquelle R représente un radical organique saturé ou non, notamment polymérisable, et

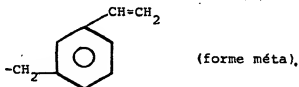
- 5
- . $n = m = p = q = 2$ ou
 - . $n = m = 2 ; p = q = 3$ ou
 - . $n = 2 ; m = p = q = 3$ ou
 - . $m = 2 ; n = p = q = 3$ ou
 - . $n = m = p = q = 3$ ou
 - . $n = m = 3 ; p = q = 4$.

La présente invention concerne de préférence les composés de formule I dans laquelle :

R représente

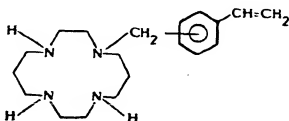


et/ou



5

Les composés tout particulièrement préférés dans le cadre de la présente invention sont les (vinyl benzyl)-1 tétraaza-1,4,8,11 cyclotétradécane, répondant à la formule suivante :



- 10 dans laquelle le radical $-CH=CH_2$ est placé en méta et/ou en para du noyau phényle.

- Les produits de départ de tels composés sont le cyclam et chlorométhylstyrène, disponibles dans le commerce. Le chlorométhylstyrène est fourni sous forme d'un mélange d'isomères (60 % méta et 40 % para, environ) dont la séparation a été récemment réalisée par voie chimique (4).
- 15

Le procédé de la présente invention a été mis en oeuvre à partir du mélange d'isomères et à partir de chacun des deux isomères purs, notamment l'isomère para.

Compte tenu de la fragilité du groupement styrène, la synthèse de (vinyl benzyl)-1 tétraaza-1,4,8,11 cyclotétradécane n'aurait jamais pu être obtenue par les procédés de la technique antérieure, sauf à recourir à des étapes de protection supplémentaires.

La présente invention s'étend aux polymères obtenus par homopolymérisation ou copolymérisation de l'une des tétramines cycliques fonctionnalisées selon le procédé décrit ci-dessus.

On peut effectuer une polymérisation radicalaire selon les procédés classiques. L'agent initiateur peut être l'AIBN, le peroxyde de benzoyle ou encore le rayonnement U.V. Si la purification a été convenablement réalisée, on obtient un polymère linéaire, soluble dans certains solvants tels que: eau, alcool, chloroforme, benzène, et insoluble dans d'autres solvants tels que le pentane et l'acétone.

La copolymérisation permettant d'obtenir un polymère réticulé peut être effectué par des procédés connus de l'homme de l'art. En particulier, la copolymérisation avec un co-monomère tel que le divinyl-benzène permet d'obtenir une résine réticulée insoluble dans l'eau et les solvants organiques. La polymérisation d'un monomère insuffisamment purifié conduit également à une résine insoluble, des traces de cyclam ou autre tétramine poly N-alkylé jouant alors le rôle d'agent réticulant.

Les résines ainsi obtenues présentent une très forte affinité pour les ions normalement complexés par le cyclam ou autre tétramine.

Par polymérisation des monomères selon l'invention, en présence d'agent réticulant, on obtient des résines échangeuses d'ions extrêmement sélectives, vis-à-vis des ions de transition et des métaux lourds. Ainsi Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} ,

- 10 -

Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , etc. sont facilement retenus, même à l'état de traces.

Appliquée à la chimie de l'eau de mer (analyse des métaux-traces), ces résines sont plus performantes que celles classiquement utilisées (Chélex 100) ; notamment les étapes de préconcentration et d'éluion sélective pour éliminer Na^+ ne sont pas nécessaires.

Le traitement des déchets radioactifs est une autre application intéressante, envisageable à une échelle industrielle.

En médecine, la purification du sang dans le cas des maladies comme la maladie de Wilson (empoisonnement du sang par Cu^{2+}) peut être envisagée grâce aux procédés et produits selon la présente invention.

La présente invention peut encore trouver d'autres applications nombreuses, notamment on peut incorporer les monomères ou polymères de la présente invention dans des produits de couchage en papeterie ou dans des peintures ; ou encore leur utilisation comme électrolyte solide pour piles ou accumulateurs peut être envisagée ; d'une manière générale, toutes les applications nécessitant une résine échangeuse d'ions de grande capacité (supérieure à 2,7 millimoles par gramme) peuvent être envisagées.

La présente invention est illustrée par les exemples suivants à l'aide de la figure annexée qui représente le pourcentage d'extraction des ions Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} en fonction du temps.

EXEMPLE 1 :

Préparation d'une tétramine fonctionnalisée de formule I dans laquelle R est un radical lipophile ($R = -n-C_{12}H_{25}$), $n = m = 2$ et $p = q = 3$:

- 12 -

Caractéristiques spectroscopiques

- ^1H RMN : spectromètre JEOL FX 100 (100 MHz ; solvant CDCl_3 ;
référence : T.M.S.).

* 1,74 ppm (m, 4H_b , 4H_c)

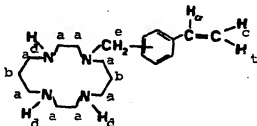
5 * 2,62 ppm (m, 3H_e , 16H_a , 4H_d)

- spectroscopie de masse : pic de masse m/e^+ = 282.

EXEMPLE 3 :

Préparation d'une tétramine fonctionnalisée de formule I dans laquelle $\text{R} = -\text{CH}_2-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}=\text{CH}_2$ (mélange d'isomères méta-para),

10 $n = m = 2$ et $p = q = 3$:

a) Conditions opératoires

Un excès de cyclam favorise la monoalkylation. On rapporte ici les résultats obtenus avec un rapport cyclam/chlorométhylstyrène proche d'environ deux.

15

Le cyclam (8 g) est versé dans 400 ml de DMF sec et la solution est portée aux environs de 110°C . On ajoute ensuite lentement 3 g de chlorométhylstyrène fraîchement distillé. On laisse réagir une heure. Après refroidissement du mélange, filtration et traitement comme indiqué précédemment, on obtient 3,75 g de produit de monoalkylation (rendement environ 60 %).

20

b) Caractéristiques du produit obtenuAspect : huile visqueuse clairePureté : contrôlée par C.P.V.

condition de séparation : colonne S.E. 30 1,40 m ;

5 gaz vecteur N_2 température : four 220°C, détecteur et injecteur =
270°C.Caractéristiques spectroscopiques- 1H RMN : spectromètre JEOL FX 100 (100 MHz ; solvant $CDCl_3$;
référence TMS)10 * 1,85 ppm (m, $4H_b$),* 2,70 ppm (m, $16H_a$, $3H_d$)* 3,55 ppm (s, $2H_e$)* 5,15 ppm (dd, $J_{cis} = 11$ Hz, $J_{gem} = 0,7$ Hz, $1H_c$)* 5,75 ppm (dd, $J_{trans} = 17,6$ Hz, $J_{gem} = 0,7$ Hz, $1H_t$)15 * 6,70 ppm (dd, $J_{trans} = 17,6$ Hz, $J_{cis} = 11$ Hz, $1H_u$)* 7,25 ppm (m, $2H_g$)- spectroscopie de masse : pic de masse $m/e^+ = 316$ c) Polymères linéaire et réticulé de ce produit

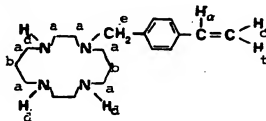
20 Les conditions d'obtention, l'aspect et la transition vitreuse, la capacité d'absorption des ions métalliques sont comparables à l'isomère para pur (voir exemple 4).

La cinétique de complexation du polymère réticulé est représentée sur la figure unique avec les conditions d'extraction suivantes :

25 . 20 ml de solution $1,6 \cdot 10^{-2}$ M (sulfate) 50 mg de polymère sec (cyclan sur polymère : mélange d'isomères méta-para), granulométrie 75-150 microns ; ion/ligand ≥ 2 .

EXEMPLE 4 :

Préparation d'une tétramine fonctionnalisée de formule I dans laquelle $R = -CH_2-(C_6H_4)-CH=CH_2$ (isomère para), $n = m = 2$ et $p = q = 3$

a) Caractéristiques de ce produit

Aspect: huile visqueuse claire

5 Pureté : contrôlée par C.P.V.

conditions de séparation : colonne S.E. 30 1,40 m ;
gaz vecteur N_2
températures : four = 220°C, détecteur et injecteur
= 270°C.

10 Caractéristiques spectroscopiques

- 1H RMN : spectromètre JEOL FX 100 (100 MHz ; solvant $CDCl_3$,
référence T.M.S.)

- * 1,73 ppm (m, $4H_b$)
* 2,85 ppm (m, $16H_a, 3H_d$),
15 * 3,55 ppm (s, $2H_e$)
* 5,18 ppm (dd, $J_{cis} = 11Hz$ $J_{gem} = 0,7 Hz$, $1H_c$)
* 5,68 ppm (dd, $J_{trans} = 17,6 Hz$, $J_{gem} = 0,7 Hz$, $1H_c$)
* 6,66 ppm (dd, $J_{trans} = 17,6 Hz$, $J_{cis} = 11Hz$, $1H_f$)
* 7,25 ppm (m, $4H_g$)

- spectroscopie de masse : pic de masse $m/e^+ = 316$

b) Polymérisation de ce produitb.1. Polymère linéaire

Condition d'obtention : au monomère en solution dans le benzène, on ajoute de l'AIBN comme agent d'initiation.

- 5 La réaction s'effectue à 60-65°C sous atmosphère d'azote.

Aspect : solide blanc, soluble entre autres dans l'eau, le benzène, l'éthanol, le méthanol, le dichlorométhane, le chloroforme, insoluble dans l'acétone et l'éther de pétrole.

- 10 Transition vitreuse vers 95°C.

b.2. Polymère réticulé

Condition d'obtention : au monomère en solution dans le benzène, on ajoute de l'AIBN comme agent d'initiation, et du divinylbenzène, comme agent réticulant. La réaction s'ef-

- 15 fectue à 60-65°C sous atmosphère d'azote.

Aspect : solide jaune pâle insoluble dans l'eau et les sol-

vants organiques

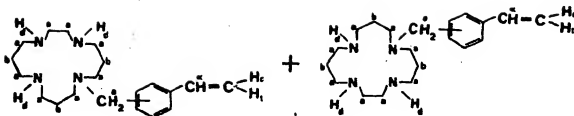
Transition vitreuse vers 95°C.

Capacité d'absorption des ions métalliques.

- 20 1) Calculée : 3,16 mmoles par gramme de résine anhydre
 2) Mesurée : sur 100 mg de résine sèche de granulométrie
 75-150 microns = 2,98 mmoles par gramme de résine pour
 les ions Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} et Ni^{2+} .
 3) Cinétique de complexation rapide (voir figure jointe)
 25 conditions : 20 ml de solution $1,6 \cdot 10^{-2}$ (sulfate), 50 mg de
 polymère sec, granulométrie 75-150 microns, ion/ligand ≈ 2

EXEMPLE 5 :

Préparation du mélange des deux tétrammines fonctionnalisées suivantes



a) Caractéristiques du produit obtenu

Aspect : huile visqueuse claire

Caractéristiques spectroscopiques

- ^1H RMN : spectromètre JEOL FX 100 (100 MHz, solvant CDCl_3 , référence TMS).
- * 1,66 ppm (m, 6H_b)
 - * 2,58 ppm (m, 16H_a , 3H_d)
 - * 3,48 ppm et 3,49 ppm (les 2 singulets des 2H_e des deux isomères)
 - * 5,23 ppm (dd, $J_{\text{cis}} = 11\text{Hz}$, $J_{\text{gem}} = 0,7\text{Hz}$, 1H_c)
 - * 5,82 ppm (dd, $J_{\text{trans}} = 17,6\text{Hz}$, $J_{\text{gem}} = 0,7\text{Hz}$, 1H_t)
 - * 6,71 ppm (dd, $J_{\text{trans}} = 17,6\text{Hz}$, $J_{\text{cis}} = 11\text{Hz}$, 1H_a)
 - * 7,27 ppm (m, 4H_f)

- Spectroscopie de masse : pic de masse $m/e^+ = 330$

b) Polymère réticulé

Les conditions d'obtention et l'aspect sont comparables à ceux de l'isomère para pur du dérivé obtenu avec le cyclam comme tétramine.

Transition vitreuse vers 100°C

Capacité d'absorption des ions métalliques

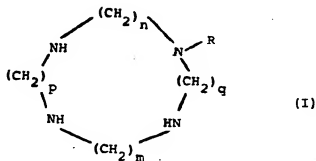
- a - calculée : 3,03 mmoles par gramme de résine anhydre
- b - mesurée : sur 100 mg de résine sèche de granulométrie 75-150 microns : 2,79 mmoles par gramme de résine pour les ions Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} et Co^{2+} .
- 5 c - cinétique de complexation rapide : plus de 95 % des sites sont saturés en moins de cinq minutes par les ions Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} et Co^{2+} . Conditions 20 ml de solution $1,5 \cdot 10^{-2}$ (sulfate), 50 mg de polymère
- 10 sec, granulométrie 75-150 microns, ion/ligand ≈ 2 .

BIBLIOGRAPHIE

- (1) a - Host Guest Complex Chemistry I, II, III, F. VOGTLE et E. WEBER Edit., SPRINGER Verlag, 1980, 1981 et 1984.
b - Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds. A. MELSON, Edit., PLENUM, 1979.
- (2) T.A. KADEN dans Host Guest Complex Chemistry III, F. VOGTLE et E. WEBER Edit., SPRINGER Verlag, 1984, page 162.
- (3) J.F. PILICHOWSKI, Thèse de Doctorat d'Etat, Clermont-Ferrand, 1983.
- (4) M. CAMPS. M. CHATZOPOULOS, J.P. MONTHEARD et Q.T. PHAM, Makromol Chem., Rapid Commun., 1982, 3, 35.

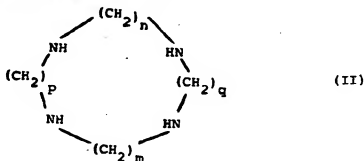
REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de tétramines cycliques monofonctionnalisées de formule I suivante :



dans laquelle :

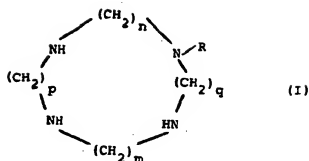
- $n = m = p = q = 2$ ou
 5 $n = m = 2 ; p = q = 3$ ou
 $n = 2 ; m = p = q = 3$ ou
 $m = 2 ; n = p = q = 3$ ou
 $n = m = p = q = 3$ ou
 $n = m = 3 ; p = q = 4$,
 10 R représente un radical organique saturé ou non, notamment polymérisable, caractérisé en ce que l'on fait réagir un tétraazacycloalcane de formule II



dans laquelle n, m, p et q ont les significations données ci-dessus, en quantité éventuellement excédentaire, avec un halogénure organique de formule :



- 5 dans laquelle X représente un atome d'halogène, et R un radical organique saturé ou non, notamment polymérisable, ladite réaction étant conduite dans un solvant polaire à une température supérieure à environ 100°C, et en ce que, après refroidissement, on filtre le milieu réactionnel puis
- 10 l'on procède à un lavage à l'aide d'une solution faiblement alcaline et à une extraction par un solvant organique.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le solvant polaire est choisi parmi le DMSO, l'acétonitrile et le DMF.
- 15 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le solvant organique est le dichlorométhane ou le chloroforme.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le produit brut ainsi obtenu
- 20 est soumis à une opération ultérieure de purification par dissolution dans un solvant organique, notamment l'éthanol, puis addition d'un acide, en particulier l'acide sulfurique, jusqu'à précipitation complète, le précipité ainsi obtenu étant repris par de la soude aqueuse et le produit organique
- 25 isolé par extraction à l'aide d'un solvant approprié tel que le chlorure de méthylène.
5. Tétramines cycliques monofonctionnalisées de formule I



dans laquelle R représente un radical organique saturé ou non, notamment polymérisable, et

$n = m = p = q = 2$ ou

$n = m = 2 ; p = q = 3$ ou

$n = 2 ; m = p = q = 3$ ou

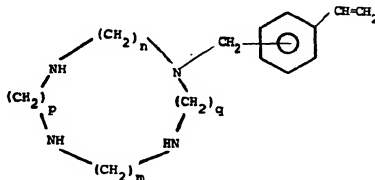
$m = 2 ; n = p = q = 3$ ou

$n = m = p = q = 3$ ou

$n = m = 3 ; p = q = 4$,

obtenus par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.

6. Tétramines cycliques monofonctionnalisées selon la revendication 5, caractérisée en ce qu'elles répondent à la formule suivante :



dans laquelle :

$n = m = p = q = 2$ ou

$n = m = 2 ; p = q = 3$ ou

$n = 2 ; m = p = q = 3$ ou

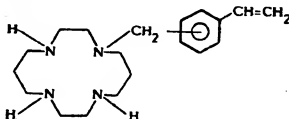
5 $m = 2 ; n = p = q = 3$ ou

$n = m = p = q = 3$ ou

$n = m = 3 ; p = q = 4$,

et le dérivé $-CH=CH_2$ est placé en méta et/ou en para du noyau phényle.

- 10 7. Tétramines cycliques monofonctionnalisées selon la revendication 6, caractérisées en ce qu'elles répondent à la formule suivante :



dans laquelle le dérivé $-CH=CH_2$ est placé en méta et/ou en para du noyau phényle.

- 15 8. Polymères linéaires obtenus par homopolymérisation de l'une des tétramines selon l'une quelconque des revendications 5 à 7.

9. Polymères réticulés obtenus par copolymérisation de l'une des tétramines selon l'une quelconque des revendications 5 à 7 avec un co-monomère tel que le divinylbenzène.

- 20 10. Utilisation des polymères selon l'une quelconque des revendications 8 ou 9, au titre de résine échangeuse d'ions.

11. Utilisation des polymères selon la revendication 10 pour l'extraction sélective et/ou le dosage des ions des métaux de transition et des métaux lourds.

25

